

521. Edgar Odernheimer: Zur Kenntniss des Furfurols.

(Eingegangen am 21. December.)

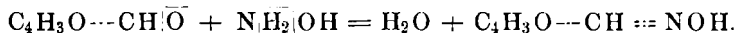
Um zu sehen, ob vielleicht die Hydroxylaminreaction einiges Licht auf die Constitution des im Furfurol enthaltenen Radikals C_4H_3O werfen könnte, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Furfurolgruppe einem näheren Studium zu unterwerfen.

Furfuraldoxim, $C_4H_3O \cdot CH:NOH$.

Furfurol (durch Destillation von Weizenkleie mit Schwefelsäure dargestellt) wurde zu diesem Zwecke mit mehr als zwei Molekülen salzsauren Hydroxylamins nebst der nöthigen Menge Soda versetzt und etwa 12 Stunden an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen (ohne Erwärmen bedarf die Reaction längere Zeit). Nach dem Erkalten hatten sich in der Flüssigkeit zu Büscheln vereinte Krystalle abgeschieden, welche sich als stickstoffhaltig erwiesen. Nun wurde mit Aether ausgezogen und es hinterblieb nach dem Verdunsten desselben ein gelblich gefärbtes Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen und stechendem Geruche, welches jedoch, kurze Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, zu einer Krystallmasse erstarrte. Aus Lignoïn, in welchem sich der Körper ziemlich schwer auflöst, umkrystallisirt, bildet derselbe 2—3 cm lange, dünne, durchsichtige, weisse Nadelchen von lebhaftem Diamantglanze, welche jedoch trotz ihres schönen Aussehens keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Dreimal aus Lignoïn umkrystallisirt schmolz der Körper zwischen 45—56°. Eine Stickstoffbestimmung des durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Körpers zeigte, dass nur eine NOH-Gruppe eingetreten war:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3O \cdot CH:NOH$
N	12.74	12.68 pCt.

Die Reaction war demnach in folgender Weise verlaufen:



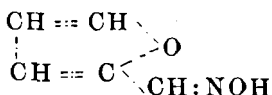
Es wurde nun der Versuch gemacht, ob sich nicht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin, welches in vielen Fällen energischer als die freie Base wirkt, auch das zweite Sauerstoffatom des Furfurols durch NOH ersetzen liesse. Der in alkalischer Lösung erhaltene Körper wurde mit mehr als 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin einen Tag am Rückflusskühler erwärmt (Furfurol selbst verkohlt auf diese Weise zum grössten Theile). Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei milchige Trübung eintritt und mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt einen Körper, welcher nach dem

Umkrystallisiren constant bei 89° schmolz, sonst aber in seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten ganz dem ersten Körper gleich, und da auch die Analyse einen gleichen Gehalt an Stickstoff ergab, so muss der nicht constant schmelzende eine geringe durch Umkrystallisiren nicht zu beseitigende Verunreinigung enthalten, welche auf diese Weise entfernt wird. Merkwürdig ist immerhin, dass sich derselbe schon durch öfteres Schmelzen und durch Erhitzen mit Salzsäure in den höher schmelzenden verwandeln lässt. Auch kann man zur Reinigung des Furfuraldoxims dasselbe in Natronlauge auflösen und wieder mit einer Säure, z. B. Essigsäure fällen und umkrystallisiren. Eine Isomerie konnte aber auf keinerlei Weise nachgewiesen werden.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für C ₄ H ₃ O . CH : NOH
N	12.51		12.68 pCt.
	I.	II.	
C	54.78	53.80	54.05 »
H	4.79	4.93	4.50 »

Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 140—160° mit salzsaurem Hydroxylamin ergab ebenfalls keine weitere Einwirkung und es hatte demnach nur der Aldehydsauerstoff des Furfurols eingewirkt, was durchaus zu der Annahme stimmt, dass das andere Sauerstoffatom mit seinen beiden Affinitäten an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist:



Furfuraldoxim vom Schmelzpunkte 89° C. ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser nur schwierig löslich. Dasselbe ist destillirbar, wenn auch nicht ohne geringe Zersetzung und siedet zwischen 201—208° C. Durch Salpetersäure wird das Aldoxim vollständig zerstört, ebenso von übermangansaurem und chromsaurem Kali unter Bildung von Blausäure. Eine Reduktion mit Zinn und Salzsäure hatte nur die Bildung eines übelriechenden harzigen Produktes in kleiner Menge zur Folge. Ebenso wenig konnte mit andern Reduktionsmitteln ein Erfolg erzielt werden. Mit Säuren spaltet dasselbe in der Wärme, wie alle Aldoxime, Hydroxylamin ab.

Salzsaures Salz des Furfuraldoxims,
C₄H₃O . CH : NOH, HCl.

Auf bekannte Weise durch Einleiten trockener Salzsäure in die wasserfreie ätherische Lösung des Aldoxims erhalten, bildet dasselbe ein schön weisses Krystallpulver, welches sich jedoch an der Luft

ziemlich leicht unter Ausgabe von Salzsäure zersetzt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Ber. für $C_4H_3OCH:NOH_2Cl$	Gefunden
Cl 24.0	33.98 pCt.

Natriumsalz, $C_4H_3O.CH:NO Na + 3aq.$

Furfuraldoxim, in trockenem Aether gelöst, wurde mit fast der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt, wobei das Natriumsalz in Gestalt weisser Schüppchen ausfällt, welche sich nur schlecht absetzen. Das Ganze wurde daher in einem Wägegöläschen vorsichtig eingedampft, mit Aether, zur Entfernung des überschüssigen Aldoxims, mehrmals ausgewaschen und bis zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Analyse von 2 Präparaten verschiedener Darstellung ergab Zahlen, die auf den Gehalt von 3 Molekülen Krystallwasser stimmten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_3O.CH:NO Na + 3aq.$
Na	11.95	12.35	12.29 pCt.

In Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich. Dasselbe bildet folgende charakteristische Niederschläge:

- mit salpeters. Kobalt: Rosaroth, bald braun werdend,
 - » Bleizucker: Weiss und von käsiger Beschaffenheit,
 - » Kupfervitriol: Grün,
 - » Quecksilberchlorid: Grauweiss, flockig,
 - » Silbernitrat: Weiss, käsig,
 - » salpeters. Quecksilberoxyd: Grau, schnell dunkel werdend.
- Eisenchlorid bewirkt eine intensiv dunkelrothe Färbung.

Aethyläther des Furfuraldoxims: $C_4H_3O.CH:NO C_2H_5.$

2 g Furfuraldoxim wurden mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl bis zur neutralen Reaktion am Rückflusskühler erwärmt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Die mit Natronlauge gewaschene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den Aether des Aldoxims in noch nicht völlig reinem Zustande. Er wurde deshalb mit Wasserdämpfen destillirt, nochmals mit Aether ausgezogen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält denselben so als eine vollkommen farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruche, welche auf Wasser schwimmt und darin nur wenig löslich ist. Der Aether ist nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar.

Ber. für $C_4H_3O.CH:NO C_2H_5$	Gefunden
10.08	10.43 pCt.

Ich möchte noch kurz bemerken, dass das Furfuraldoxim mit Paratoluidin, Toluidin, Anilin etc. bei Gegenwart einer Säure eine intensiv rothe Lösung von bläulichem Schimmer bildet, die mit Aether ausgezogen den Farbstoff als grünlich schimmernde Masse hinterlässt.

Schliesslich wurde noch Brenzschleimsäure und Furfuralkohol mit Hydroxylamin behandelt, jedoch wie nach dem Vorhergehenden zu erwarten war, ohne dass Einwirkung stattfand.

Ebenso ergaben Phtalanil und Phtalimid, weder mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, stickstoffhaltige Einwirkungsprodukte, welches eine weitere Bestätigung für die bisherigen Annahmen über den Verlauf der Hydroxylaminreaktion ist.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

522. Bernhard Westenberger: Zur Kenntniss der Isonitrosokörper.

(Eingegangen am 21. December.)

I. Ueber Isonitrosoisopropylketon.

V. Meyer und Züblin¹⁾ stellten im Jahre 1878 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester das niedrigste Glied der Reihe der Isonitrosoketone, das sogenannte Nitrosoaceton, dar. Von denselben wurden ferner die homologen Methyl- und Aethylverbindungen erhalten. Treadwell²⁾ beschrieb das Mononitrosopropylketon und in Gemeinschaft mit mir das Isonitrosoisobutylketon.³⁾

Die Isopropylverbindung darzustellen war bis jetzt, trotz wiederholter Versuche, noch nicht gelungen. Ich habe mich mit der Darstellung derselben beschäftigt, da es wichtig schien, zu prüfen, ob die Bereitung überhaupt unmöglich, oder nur schwieriger sei, als bei den anderen Gliedern. Ich erlaube mir kurz hierüber Mittheilung zu machen.

Zur Darstellung von Isonitrosoisopropylketon löste ich Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge. Nur durch lang anhaltendes, heftiges Schütteln erreicht man vollständige Auflösung. Nachdem dieselbe erfolgt, wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, stark angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das über Schwefelsäure im

¹⁾ Diese Berichte XI, 324.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1468.

³⁾ Diese Berichte XV, 2786.